

# WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Buro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

A01N 43/54 // (A01N 43/54, 43:78, 43:76, 43:56, 43:40, 43:32, 43:18, 43:16, 43:10, 43:08)

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 97/08952

A1 (

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

13. März 1997 (13.03.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/03861

(22) Internationales Anmeldedatum: 3. September 1996 (03.09.96)

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, HU, IL, JP, KR, MX, NZ, PL, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

195 32 752.7

5. September 1995 (05.09.95) Di

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EICKEN, Karl [DE/DE]; Am Hüttenwingert 12, D-67157 Wachenheim (DE). KÖHLE, Harald [DE/DE]; Am Büschel 13, D-67273 Bobenheim (DE). RETZLAFF, Günter [DE/DE]; Schillerstrasse 34, D-67354 Römerberg (DE). AMMERMANN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Strasse 2, D-64646 Heppenheim (DE). LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 3, D-67434 Hambach (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, D-67117 Limburgerhof (DE).
- (74) Anwalt: REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER; Postfach 86 06 49, D-81633 München (DE).
- (54) Title: FUNGICIDAL AGENTS AND METHOD
- (54) Bezeichnung: MITTEL UND VERFAHREN ZUR BEKÄMPFUNG VON SCHADPILZEN
- (57) Abstract

The invention concerns fungicidal agents which contain as active substances fenazaquine and at least one amide compound of formula (I),  $A - CO - NR^1R^2$ , in which A.  $R^1$  and  $R^2$  have the meanings given in the description. The agents according to the invention can be used in particular against borrytis.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel zur Bekämpfung von Schadpilzen, die als Wirkstoffe Fenazaquin und wenigstens eine Amidverbindung der Formel (I) A - CO - NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> enthalten, worin A, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen besitzen. Die erfindungsgemäßen Mittel sind insbesondere zur Bekämpfung von Botrytis brauchbar.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Amenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Osterreich	GE	Georgien	NE	Niger
ΑU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	нu	Ungam	NZ	Neusceland
BF	Burkina Faso	!E	Irland	PL	Polen
BG	Bulgaries	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	J.P	Japan	RO	Rumanien
BR	Brasilien	KE	Кепуа	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KР	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KŽ	Kasachstan	SI '	Slowenien
CH	Schweiz	ㅂ	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamenin	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	170	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschiklstan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dinemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
PI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VŅ	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

## MITTEL UND VERFAHREN ZUR BEKÄMPFUNG VON SCHADPILZEN

Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen unter Anwendung derartiger Mittel.

Die EP-A-545 099 beschreibt Anilidverbindungen der Formel

worin A für Phenyl, das in 2-Stellung durch Methyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Jod substituiert ist oder für bestimmte
aromatische oder nicht-aromatische heterocyclische Reste, die
gegebenenfalls durch Methyl, Chlor oder Trifluormethyl substituiert sein können, steht und R für bestimmte aliphatische oder
cycloaliphatische Reste, die gegebenenfalls durch Halogen
substituiert sein können, oder für Phenyl, das gegebenenfalls
durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio oder Halogen
substituiert ist, steht. Diese Verbindungen sind zur Bekämpfung
von Botrytis brauchbar.

Die EP-A-589 301 beschreibt Anilidverbindungen der gleichen Formel, worin A einen cyclischen Rest der Formeln bedeutet:

worin  $R^1$  für Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl steht;  $R^2$  für Halogen oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl steht;  $R^3$  für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl steht; n für 1 oder 2 steht; und R im wesentlichen die oben angegebenen Bedeutungen besitzt. Diese Verbindungen sind ebenfalls zur Behandlung von Botrytis brauchbar.

Die WO 93/11117 beschreibt Verbindungen der Formel

10

15

worin

Q für  $C_1-C_3-Alkyl$ ,  $C_2-C_3-Alkenyl$ ,  $C_2-C_3-Alkinyl$ ,  $-(CH_2)_mCH=$  oder  $-(CH_2)_m-X-CH_2)_m-steht$ ;

20 n für 0 oder 1 steht;

jedes m unabhängig voneinander für 0, 1, 2 oder 3 steht;

jedes x unabhängig für O oder S steht;

25

30

R1 für bestimmte alicyclische Reste steht;

 $R^2$  für Wasserstoff, fluoriertes Methyl, Methyl, Ethyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_6$ -Chloralkyl, Phenyl, Alkylthioalkyl, Alkoxyalkyl, Halogenalkylthioalkyl, Halogenalkoxyalkyl oder Hydroxyalkyl steht;

für Halogenmethyl, Halogenmethoxy, Methyl, Ethyl, Halogen, Cyano, Methylthio, Nitro, Aminocarbonyl oder Aminocarbonylmethyl steht;

35 R4 für Wasserstoff, Halogen oder Methyl steht;

 $\mathbb{R}^5$ ,  $\mathbb{R}^6$  und  $\mathbb{R}^7$  jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Wasserstoff, Halogen, Cyano,  $C_1-C_6-Alkyl$ ,  $C_2-C_6-Alkenyl$ ,  $C_2-C_6-Alkenyl$ Alkinyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio,  $C_3$ - $C_4$ -Cycloalkyl und Halogenmethoxy. Diese Verbindungen sind fungizid wirksam.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine verbesserte Möglichkeit zur Bekämpfung von Schadpilzen und insbesondere Botrytis zur Verfügung zu stellen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe mit 10 einem Mittel gelöst wird, welches als Wirkstoffe das als Akarizid bekannte Fenazaquin (The Pesticide Manual, 10. Ausgabe, 1994; CAS Reg. Nr. 120928-09-8) und Amidverbindungen der nachfolgend erläuterten Formel I enthält.

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Mittel zur Bekämpfung von Schadpilzen, die in einem festen oder flüssigen Träger Fenazaquin der Formel:

20

5

25

und wenigstens eine Amidverbindung der nachfolgenden Formel I enthalten:

$$A-CO-NR^{1}R^{2}$$
 (I)

30

35

worin

für eine Arylgruppe oder einen aromatischen oder nicht-aromatischen, 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus, der 1 bis 3 Heteroatome aufweist, die ausgewählt sind unter O, N und S, steht;

WO 97/08952 PCT/EP96/03861

4

wobei die Arylgruppe oder der Heterocyclus gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogen, CHF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl und Alkylsulfonyl;

R1 für ein Wasserstoffatom steht;

für eine Phenyl- oder Cycloalkylgruppe steht, die gegebenen- $R^2$ falls 1, 2 oder 3 Substituenten aufweist, die ausgewählt 10 sind unter Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkenyloxy, Phenyl und Halogen, wobei die aliphatischen und cycloaliphatischen Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können und/oder die cycloaliphatischen Reste 15 durch 1 bis 3 Alkylgruppen substituiert sein können und wobei die Phenylgruppe 1 bis 5 Halogenatome und/oder 1 bis 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio und Halogenalkylthio, und wobei die ami-20 dische Phenylgruppe mit einem gesättigten, 5-gliedrigen Ring kondensiert sein kann, der gegebenenfalls durch eine oder mehrere Alkylgruppen substituiert ist und/oder ein Heteroatom, ausgewählt unter O und S, aufweisen kann.

25

5

Die erfindungsgemäßen Mittel wirken synergistisch und sind daher zur Bekämpfung von Schadpilzen und insbesondere Botrytis besonders geeignet.

30 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung steht Halogen für Fluor, Chlor, Brom und Jod und insbesondere für Fluor, Chlor und Brom.

Der Ausdruck "Alkyl" umfaßt geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl- und insbesondere  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppen.

Beispiele für Alkylgruppen sind Alkyl wie insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 1-Methylhexyl, 1-Ethylpentyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propyl-butyl, Octyl, Decyl, Dodecyl.

Halogenalkyl steht für eine wie oben definierte Alkylgruppe, die mit einem oder mehreren Halogenatomen, insbesondere Fluor und Chlor, teilweise oder vollständig halogeniert ist. Vorzugsweise sind 1 bis 3 Halogenatome vorhanden, wobei die Difluormethan/oder die Trifluormethylgruppe besonders bevorzugt ist.

Die obigen Ausführungen zur Alkylgruppe und Halogenalkylgruppe 20 gelten in entsprechender Weise für die Alkyl- und Halogenalkylgruppe in Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfinyl und Alkylsulfonyl.

Die Alkenylgruppe umfaßt geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder 25 verzweigte  $C_3-C_{12}$ -Alkenylgruppen und insbesondere  $C_3-C_6$ -Alkenylgruppen. Beispiele für Alkenylgruppen sind 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-30 Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-35 pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl, insbesondere 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Methyl-2-butenyl und 3-Methyl-2-pentenyl.

Die Alkenylgruppe kann mit einem oder mehreren Halogenatomen, insbesondere Fluor und Chlor, partiell oder vollständig halogeniert sein. Vorzugsweise weist sie 1 bis 3 Halogenatome auf.

Die Alkinylgruppe umfaßt geradkettige und verzweigte Alkinylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige und 15 verzweigte  $C_3$ - $C_{12}$ -Alkinylgruppen und insbesondere  $C_3$ - $C_6$ -Alkinylgruppen. Beispiele für Alkinylgruppen sind 2-Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexi-20 nyl, 4-Alkinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,2-Dimethyl-2butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-25 Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl.

Die obigen Ausführungen zur Alkenylgruppe und deren Halogensubstituenten sowie zur Alkinylgruppe gelten in entsprechender Weise für Alkenyloxy und Alkinyloxy.

Bei der Cycloalkylgruppe handelt es sich vorzugsweise um eine  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkylgruppe, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl. Wenn die Cycloalkylgruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1 bis 3  $C_1$ - $C_4$ -Alkylreste als Substituenten

35

auf.

15

Cycloalkenyl steht vorzugsweise für eine  $C_4$ - $C_6$ -Cycloalkenylgruppe, wie Cyclobutenyl, Cyclopentenyl oder Cyclohexenyl. Wenn die Cycloalkenylgruppe substituiert ist, weist sie vorzugweise 1 bis 3  $C_1$ - $C_4$ -Alkylreste als Substituenten auf.

Bei einer Cycloalkoxygruppe handelt es sich vorzugsweise um eine  $C_5$ - $C_6$ -Cycloalkoxygruppe, wie Cyclopentyloxy oder Cyclohexyloxy. Wenn die Cycloalkoxygruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1 bis 3  $C_1$ - $C_4$ -Alkylreste als Substituenten auf.

Bei der Cycloalkenyloxygruppe handelt es sich vorzugsweise um eine  $C_5$ - $C_6$ -Cycloalkenyloxygruppe, wie Cyclopentyloxy oder Cyclohexyloxy. Wenn die Cycloalkenyloxygruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1 bis 3  $C_1$ - $C_4$ -Alkylreste als Substituenten auf.

Aryl steht vorzugsweise für Phenyl.

Wenn A für eine Phenylgruppe steht, so kann diese einen, zwei oder drei der oben erwähnten Substituenten in beliebiger Position aufweisen. Vorzugsweise sind diese Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt unter Alkyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Halogen, insbesondere Chlor, Brom und Jod. Besonders bevorzugt weist die Phenylgruppe einen Substituenten in 2-Position auf.

Wenn A für einen 5-gliedrigen Heterocyclus steht, handelt es sich insbesondere um einen Furyl-, Thiazolyl-, Pyrazolyl-,

Imidazolyl-, Oxazolyl-, Thienyl-, Triazolyl- oder Thiadiazolylrest oder um die entsprechenden Dihydro- oder Tetrahydroderivate davon. Ein Thiazolyl- oder Pyrazolylrest ist bevorzugt.

Wenn A für einen 6-gliedrigen Heterocyclus steht, handelt es sich 35 dabei insbesondere um einen Pyridylrest oder einen Rest der WO 97/08952 PCT/EP96/03861

8

Formel:

5

worin einer der Reste X und Y für O, S oder NR $^9$  steht, wobei R $^9$  für H oder Alkyl steht und der andere der Reste X und Y für  $CH_2$ , S, SO, SO $_2$  oder NR $^9$  steht. Die gestrichelte Linie bedeutet, daß gegebenenfalls eine Doppelbindung vorhanden sein kann.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem 6-gliedrigen aromatischen Heterocyclus um einen Pyridylrest, insbesondere einen 3-Pyridylrest, oder um einen Rest der Formel

15

10

20

worin X für CH2, S, SO oder SO2 steht.

- Die erwähnten heterocyclischen Reste können gegebenenfalls 1, 2 oder 3 der oben genannten Substituenten aufweisen, wobei diese Substituenten vorzugsweise unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogen, Difluormethyl oder Trifluormethyl.
- 30 Besonders bevorzugt steht A für einen Rest der Formeln:

10

20

worin  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, insbesondere Methyl, Halogen, insbesondere Chlor, CHF<sub>2</sub> oder CF<sub>3</sub> stehen.

Der Rest  $\mathbb{R}^1$  in der Formel I steht vorzugsweise für ein Wasserstoffatom.

30

Der Rest R<sup>2</sup> in der Formel I steht vorzugsweise für einen Phenylrest. Vorzugsweise weist R<sup>2</sup> mindestens einen Substituenten auf,
der insbesondere bevorzugt in 2-Stellung vorhanden ist. Vorzugsweise ist der Substituent (oder sind die Substituenten) ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Halogen oder Phenyl.

Die Substituenten des Restes R² können ihrerseits wieder substituiert sein. Die aliphatischen oder cycloaliphatischen Substituenten können dabei partiell oder vollständig halogeniert, insbesondere fluoriert oder chloriert, sein. Vorzugsweise weisen sie 1, 2 oder 3 Fluor- oder Chloratome auf. Wenn der Substituent des Restes R² eine Phenylgruppe ist, so kann diese vorzugsweise mit 1 bis 3 Halogenatomen, insbesondere Chloratomen, und/oder mit einem Rest substituiert sein, der vorzugsweise ausgewählt ist unter Alkyl und Alkoxy. Besonders bevorzugt ist die Phenylgruppe mit einem Halogenatom in p-Position substituiert, d.h. der besonders bevorzugte Substituent des Restes R² ist ein p-halogensubstituierter Phenylrest. Der Rest R² kann auch mit einem gesättigten 5-gliedrigen Ring kondensiert sein, wobei dieser Ring seinerseits 1 bis 3 Alkylsubstituenten aufweisen kann.

15

R<sup>2</sup> steht dann beispielsweise für Indanyl, Thiaindanyl und Oxaindanyl. Bevorzugt sind Indanyl und 2-Oxaindanyl, die insbesondere über die 4-Stellung an das Stickstoffatom gebunden sind.

20

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel als Amidverbindung eine Verbindung der Formel I, worin A die folgenden Bedeutungen besitzt:

Phenyl, Pyridyl, Dihydropyranyl, Dihydrooxathiinyl, Dihydrooxathiinyloxid, Dihydrooxathiinyldioxid, Furyl, Thiazolyl, Pyrazolyl oder Oxazolyl, wobei diese Gruppen 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen können, die unabhängig voneinander ausgewählt sind
unter Alkyl, Halogen, Difluormethyl und Trifluormethyl.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht A für:
Pyridin-3-yl, das gegebenenfalls in 2-Stellung durch Halogen,
Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Methylthio,
Methylsulfinyl oder Methylsulfonyl substituiert ist;

35 Phenyl, das gegebenenfalls in 2-Stellung durch Methyl, Trifluor-

methyl, Chlor, Brom oder Iod substituiert ist;

2-Methyl-5,6-dihydropyran-3-yl;

- 5 2-Methyl-5,6-dihydro-1,4-oxathiin-3-yl oder das 4-Oxid oder 4,4-Dioxid davon;
  - 2-Methyl-furan-3-yl, das gegebenenfalls in 4- und/oder 5-Stellung durch Methyl substituiert ist;
- Thiazol-5-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 4-Stellung durch Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl substituiert ist;
- Thiazol-4-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 5-Stellung durch Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl substituiert ist;
- 1-Methylpyrazol-4-yl, das gegebenenfalls in 3- und/oder 5-Stel-20 lung durch Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl substituiert ist; oder
  - Oxazol-5-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 4-Stellung durch Methyl oder Chlor substituiert ist.
- Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel als Amidverbindung eine Verbindung der Formel I, worin  $\mathbb{R}^2$  für eine Phenylgruppe steht, die gegebenenfalls substituiert ist durch 1, 2 oder 3 der oben genannten
- 30 Substituenten.
  - Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel als Amidverbindung eine Verbindung der Formel I, worin  $\mathbb{R}^2$  für eine Phenylgruppe steht, die in 2-Stellung einen der folgenden Substituenten aufweist:
- einen der folgenden Substituenten aufwelst:  $C_3-C_6-Alkyl, C_5-C_6-Cycloalkenyl, C_5-C_6-Cycloalkyloxy, Cyclo-$

WO 97/08952 PCT/EP96/03861

12

alkenyloxy, wobei diese Gruppen durch 1, 2 oder 3  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl-gruppen substituiert sein können,

Phenyl, das durch 1 bis 5 Halogenatome und/oder 1 bis 3 Gruppen, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkylthio, substituiert ist,

Indanyl oder Oxaindanyl, das gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3  $C_1$ 10  $C_4$ -Alkylgruppen substituiert ist.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel als Amidverbindung eine Verbindung der Formel Ia,

15

20

25 A für

worin

5 
$$\mathbb{R}^5$$
  $\mathbb{C}\mathbb{H}_3$   $\mathbb{R}^7$   $\mathbb{R}^6$   $\mathbb{R}^7$   $\mathbb{R}^7$   $\mathbb{R}^6$ 

$$R^9$$
 $R^5$ 
 $R^5$ 
 $R^9$ 
 $R^9$ 

15

steht;

20 X für Methylen, Schwefel, Sulfinyl oder Sulfonyl (SO<sub>2</sub>) steht,

für Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Jod steht,

25 R<sup>4</sup> für Trifluormethyl oder Chlor steht,

R<sup>5</sup> für Wasserstoff oder Methyl steht,

R<sup>6</sup> für Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl oder Chlor steht,

R<sup>7</sup> für Wasserstoff, Methyl oder Chlor steht,

30 R<sup>8</sup> für Methyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl steht,

für Wasserstoff, Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl oder Chlor steht,

 $R^{10}$  für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio oder Halogen steht.

35

WO 97/08952 PCT/EP96/03861

14

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die Mittel als Amidverbindung eine Verbindung der Formel Ib

$$\begin{array}{c|c}
\hline
 & CO-NH \\
\hline
 & R^4 & R^{11}
\end{array}$$

10

20

25

35

worin

R4 für Halogen steht und

RII für Phenyl steht, das durch Halogen substituiert ist.

Brauchbare Amidverbindungen sind in der EP-A-545 099 und 589 301, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird, genannt.

Die Herstellung der Amidverbindungen der Formel I ist beispielsweise aus der EP-A-545 099 oder 589 301 bekannt oder kann nach analogen Verfahren erfolgen.

Um die synergistische Wirkung zu entfalten, genügt bereits ein geringer Anteil an Amidverbindung der Formel I. Vorzugsweise setzt man Fenazaquin und die Amidverbindung in einem Gewichtsverhältnis ein, das im Bereich von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, liegt.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Pilze, deren Lebensraum oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, Samen, Böden, Flächen oder Räume mit einem erfindungsgemäßen Mittel behandelt, wobei die Anwendung der Wirkstoffe Fenazaquin und Amidverbindung gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander erfolgen kann.

Die erfindungsgemäßen Mittel können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern Suspensionen, auch hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

10

35

Normalerweise werden die Pflanzen mit den Wirkstoffen besprüht oder bestäubt oder die Samen der Pflanzen mit den Wirkstoffen behandelt.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. 15 durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen 20 dafür im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Waser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoli-25 ne, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose. 30

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Lauryletherund Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta-

und Octadecanole, sowie Fettalkoholglykolether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isoctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol-, Tributylphenylpolyglykolether, Alkylaryl-

polyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetat, Sorbitester,

Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht. 10

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

15

20

25

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Beispiele für solche Zubereitungen, welche die Wirkstoffe Fenazaquin und Amidverbindung im Gewichtsverhältnis von 8:1 enthalten, sind:

30

- eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 10 Gew.-Teilen N-Methylpyrrolidon, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist;
- II. eine Mischung aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 80 Gew.-Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 35 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gew.-

Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl; durch feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine Dispersion;

- 5 III. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl;
- IV. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe,
  25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl;
  - V. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 80 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der
- Diisobutylnaphthalin-1-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel; durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe;
- VI. eine innige Mischung aus 3 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 97 20 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin; dieses Stäubemittel enthält 3 Gew.-% Wirkstoff;
  - VII. eine innige Mischung aus 30 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde; diese Aufbereitung gibt dem Wirkstoff eine gute
  - Haftfähigkeit; VIII. eine stabile wäßrige Dispersion aus 40 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel
- und 48 Gew.-Teilen Wasser, die weiter verdünnt werden kann;
  IX. eine stabile ölige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 2 Gew.-Teilen des Calciumsalzes der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehydkondensates und 88 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls.

Die erfindungsgemäßen Mittel zeichnen sich durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere gegen Botrytis aus. Sie sind zum Teil
systemisch wirksam, (d.h. sie können von der behandelten Pflanze
ohne Wirkungsverlust aufgenommen und gegebenenfalls in der Pflanze transportiert werden) und können als Blatt- und Bodenfungizide
eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

Die Mittel werden angewendet, indem man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Saatgüter, Pflanzen, Materialien oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge der Wirkstoffe behandelt.

Die Anwendung erfolgt vor oder nach der Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze.

Speziell eignen sich die Mittel zur Bekämpfung folgender Pflan-25 zenkrankheiten:

Erysiphe graminis (echter Mehltau) in Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen,

Podosphaera leucotricha an Äpfeln,

20

Uncinula necator an Reben,
Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln,
Helminthosporium-Arten an Getreide,
Septoria nodorum an Weizen,
Botrytis cinerea (Grauschimmel) an Erdbeeren, Reben,

35 Cercospora arachidicola an Erdnüssen, Pseudocercosporella herpotrichoides an Weizen, Gerste,

Pyricularia oryzae an Reis, Fusarium- und Verticillium-Arten an verschiedenen Pflanzen, Alternaria-Arten an Gemüse und Obst, Monilinia-Arten in Obst,

5 Sclerotinia-Arten in Raps und Gemüse.

Die Anwendung gegen Botrytis ist bevorzugt.

Die Mittel können auch im Materialschutz (Holzschutz) eingesetzt 10 werden, z.B. gegen Paecilomyces variotii.

Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.

Die Aufwandmengen liegen je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,02 und 3 kg Wirkstoff pro ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50 g, vorzugsweise 0,01 bis 10 g je Kilogramm 20 Saatgut benötigt.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch andere Wirkstoffe enthalten, z.B. Herbizide, Insektizide, Wachstumsregulatoren, Fungizide oder auch Düngemittel.

Beim Vermischen mit Fungiziden erhält man dabei in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemä-Ben Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken: Schwefel,

Dithiocarbonate und deren Derivate, wie

Ferridimethyldithiocarbamat,
Zinkdimethyldithiocarbamat,

```
Zinkethylenbisdithiocarbamat,
    Manganethylenbisdithiocarbamat,
    Mangan-Zink-ethylendiamin-bis-dithiocarbamat,
    Tetramethylthiuramdisulfide,
    Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat),
    Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat),
    Zink-(N, N'-propylen-bis-dithiocarbamat),
    N, N'-Polypropylen-bis(thiocarbamoyl)-disulfid,
    Nitroderivate, wie
    Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat,
10
    2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat,
    2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat,
    5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester:
    heterocyclische Substanzen, wie
    2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat,
15
    2.4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin,
    O.O-Diethyl-phthalimidophosphonothioat,
    5-Amino-1-βbis-(dimethylamino)-phosphinyl)0-3-phenyl-1,2,4-tria-
    2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon,
20
    2-Thio-1,3-dithioloβ4,5-b'chinoxalin,
    1-(Butylcarbamoyl)2-benzimidazol)-carbaminsäuremethylester,
    2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol,
    2-(Furyl-(2))-benzimidazol,
    2-(Thiazolyl-(4))-benzimidazol,
25
    N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid,
    N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid,
    N-Trichlormethylthio-phthalimid,
    N-Dichlorfluormethylthio-N', N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäure-
30
   diamid,
    5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol,
    2-Rhodanmethylthiobenzthiazol,
    1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol,
    4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolon,
    Pyridin-2-thio-1-oxid,
35
    8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz,
```

```
2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin,
    2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid,
    2-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonsäureanilid,
    2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid,
  2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid,
    2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsaureanilid,
    2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid,
    N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsaureamid,
    2-Methyl-benzoesäureanilid,
    2-Jod-benzoesäureanilid,
10
    N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetat,
    Piperazin-1,4-diylbis-(1-(2,2,2-trichlorethyl)-formamid,
    1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan,
    2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze,
    2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze,
    N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethylmor-
     N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin,
     1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-
     1H,1,2,4-triazol
20
     1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl)-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-
     1,2,4-triazol
     N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harn-
     stoff,
     1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-
25
     butanon,
     1-(4-Chlorphenyl)-3,3-dimethyl)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-
     \alpha-(2-Chlorphenyl)-\alpha-(4-chlorphenyl)-5-pyrimidinmethanol,
     5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin,
     Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol,
     1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
     1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
     sowie verschiedene Fungizide, wie
    Dodecylguanidinacetat,
 35
      3-[3-(3,5-Dimethyl)-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl)]glutarimid,
```

Hexachlorbenzol, DL-Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-furoyl(2)-alaninat, DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methylester,

- 5 N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton, DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alaninmethylester, 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin, 3-[3,5-Dichlorphenyl-(5-methyl-5-methoxymethyl]-1,3-oxazolidin-2,4-dion,
- 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-isopropylcarbamoylhydantoin, 10 N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonsäureimid, 2-Cyano[N-(ethylaminocarbonyl)-2-methoximino]-acetamid, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-pentyl]-1H-1,2,4-triazol,
- 2,4-Difluor-α-(lH-1,2,4-triazolyl-1-methyl)-benzhydrylalkohol, 15 N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-phenyl)-5-trifluormethyl-3-chlor-2-aminopyridin, 1-((bis-(4-Fluorphenyl)-methylsilyl)-methyl-1H-1,2,4-triazol.
- Die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel wird 20 anhand der folgenden Anwendungsbeispiele erläutert:

#### Anwendungsbeispiel 1

30

35

Wirksamkeit gegen Botrytis cinerea 25

Paprikasämlinge der Sorte "Neusiedler Ideal Elite" wurden, nachdem sich 4 - 5 Blätter gut entwickelt hatten, mit wäßrigen Suspensionen, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthielten, tropfnaß gespritzt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Pflanzen mit einer Konidienaufschwemmung des Pilzes Botrytis cinerea besprüht und bei 22 - 24°C . in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit gestellt. Nach 5 Tagen hatte sich die Krankheit auf den unbehandelten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, daß die entstandenen Blattnekrosen den überwiegenden Teil der Blätter bedecken (Befall 83 %). Als Amidver-

PCT/EP96/03861

bindungen wurden die Verbindungen I.1 und I.2 der Formeln

5

15

10

25

20

verwendet.

Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattfläche wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet. Wirkungsgrad 0 ist gleicher Befall wie in der unbehandelten Kontrolle, Wirkungsgrad 100 ist 0 % Befall. Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der Colby-Formel (Colby, S. R. (Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, 15, S.

WO 97/08952 PCT/EP96/03861

24

20 - 22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Wirkstoff	Wirkstofikonze	Wirkstoffkonzentration in ppm	Kontrolle	]e
	Fenazaquin	Wirkstoff I.1 oder I.2	beobachtet	berechnet <sup>")</sup>
Kontrolle (unbehandelt)	1		0	
(Fenazaquin)	250	as ap as	4	
1.1	1 1	31	70	
1.2		31	40	
Fenazaguin + I.1	250	31	88 76	71 65
Fenazaguin + I.2	250	31	63	42

n

2

15

WO 97/08952 PCT/EP96/03861

26

Aus den Ergebnissen des Versuches geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist als der nach der Colby-Formel vorausberechnete additive Wirkungsgrad, d.h. es liegt ein synergistischer Effekt vor.

### Anwendungsbeispiel 2

Wirksamkeit gegen Botrytis cinerea an Paprikaschoten

10

25

30

Scheiben von grünen Paprikaschoten wurden mit wäßriger Wirkstoffaufbereitung, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthielt, tropfnaß besprüht. 2 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Fruchtscheiben mit einer Sporensuspension von Botrytis cinerea, die 1,7 x 10<sup>6</sup> Sporen pro ml einer 2 % igen Biomalzlösung enthielt, inokuliert. Die inokulierten Fruchtscheiben wurden anschließend in feuchten Kammern bei 18°C 4 Tage inokuliert. Dann erfolgte visuell die Auswertung der Botrytis-Entwicklung auf den befallenen Fruchtscheiben (94 % Befall). Als Amidverbindungen wurden die obigen Verbindungen 1.1 und 1.2 eingesetzt.

Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattfläche wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet. Wirkungsgrad 0 ist gleicher Befall wie in der unbehandelten Kontrolle, Wirkungsgrad 100 ist 0 % Befall. Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der Colby-Formel (Colby, S. R. (Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations\*, Weeds, 15, S. 20 - 22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Wirkstoff	Wirkstoffkonz	Wirkstoffkonzentration in ppm	Wirkungsgrad in % der Kontrolle	in & der 11e
	Fenazaquin	Wirkstoff I.1 oder I.2	beobachtet	berechnet <sup>*)</sup>
Kontrolle (unbehandelt)		1	0	·
Fenazaquin	250		15	
1.1	1	31	68	
1.2		31 16	95	
Fenazaguin + I.1	250	31	68	73
Fenazaquin + I.2	250	31	100 95	95

berechnet nach der Colby-Formel

Aus den Ergebnissen des Versuches geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist als der nach der Colby-Formel vorausberechnete additive Wirkungsgrad, d.h. es liegt ein synergistischer Effekt vor.

5

Entsprechende Ergebnisse erhält man, wenn man als Amidverbindung eine der in der folgenden Tabelle 3 genannten Verbindungen der Formel Ia:

10

15

worin A für

20

(Al)

(A2)

(A3)

25

30

$$\mathbb{R}^7 \bigvee_{\mathbb{N}} \stackrel{\mathbb{S}}{\bigvee_{\mathbb{R}^6}}$$

(A5)

(A7)

steht,

oder eine andere der in der EP-A-545 099 und 589 301 genannten Einzelverbindungen einsetzt.

phys. Daten (°C) - 116 - 117 156 - 157 142 - 144 98 ı 115 114 95 3-01C3H7 3-0CH3 4-0CH3 4-SCH3 2-0CH3 R10 2-CH3 3-CH3 4-CH3 3-Br 4-C 2-C1 3-5 4-F 2-F  $R^9$  $R^8$ R7 R6  $R^{5}$ 5 5 ដ CF3 CF. į. A<sub>2</sub> A2 A 2 A 2 A2 ~ Ē Ž, 3.12 3.14 3.16 3.18 3.11 3.13 3.17 3.10 3.6 3.9 3.2 3.4 3.5 3.7

Tabelle 3

phys. Daten [°C]																							
×	CH2	CH2	CH2	CH2	CH2	S	S	S	S	S	502	502	50,	202	202	,	1	1	-	1	_	ı	_
.R10	2-F	3-F	4-F	3-C1	3-сн <sub>3</sub>	2-F	3-F	4-F	3-C1	3-CH <sub>3</sub>	2-F	3-F	4-F	3-C1	3-CH3	2-F	3-F	4-E	2-F	3-E	4-F	12-E	3-1
R <sup>9</sup>	1	ı	ı	1	1	-	1	ı	-	-	-	ı	l	_	,	_	-	_	CΙ	CI	CΙ	Сı	5
RB R	,	_			-	_		-	,	,	1	_	,	-	1	-			СНЭ	CH3	СН3	CF3	G.
1×		,			-		,	-				1	,	1	-	СН3	СНЭ	CH)	1	-	-	-	
92		,	,					1	,	-					1	CF.	CF.3	CF,	1	<u> </u>	_	-	
<sup>17</sup> 5	-		1		-			-	1					,	1			,		_	-	_	_
R4			-					,	ł	,	,	,			,		_	,	_		L.	1	
R3	ı		-	1	1	-	-	1	1	1	1	-		-	1	-		_	_		<u> </u>	<u> </u>	
<	A 3	۸,	A,	A3	A,	A <sub>3</sub>	A,	۸۶	۸,	٨,	٨	٨3	A,	A,	٨,	As	As	As	۸,	A,	Α,	۸,	¥
Nr.	3.20	3.21	3.22	3.23	3.24	3.25	3.26	3.27	3.28	3.29	3.30	3.31	3.32	3.33	3.34	3.35	3.36	3.37	3.38	3.39	3.40	3.41	3.42

## <u>patentansprüche</u>

5 1. Mittel zur Bekämpfung von Schadpilzen, das in einem festen oder flüssigen Träger Fenazaquin der Formel:

und wenigstens eine Amidverbindung der nachfolgenden Formel enthält:

### A-CO-NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>

20 worin

für eine Arylgruppe oder einen aromatischen oder nicht-aromatischen, 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus, der 1 bis 3 Heteroatome aufweist, die ausgewählt sind unter O, N und S, steht; wobei die Arylgruppe oder der Heterocyclus gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogen, CHF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl und Alkylsulfonyl;

30

35

25

R1 für ein Wasserstoffatom steht;

für eine Phenyl- oder Cycloalkylgruppe steht, die gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Substituenten aufweist, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter

10

15

20

25

35

Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkenyloxy, Phenyl und Halogen, wobei die aliphatischen und cycloaliphatischen Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können und/oder die cycloaliphatischen Reste durch 1 bis 3 Alkylgruppen substituiert sein können und wobei die Phenylgruppe 1 bis 5 Halogenatome und/oder 1 bis 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio und Halogenalkylthio, und wobei die amidische Phenylgruppe gegebenenfalls mit einem gesättigten 5-gliedrigen Ring kondensiert ist, der gegebenenfalls durch eine oder mehrere Alkylgruppen substituiert ist und/oder ein Heteroatom, ausgewählt unter O und S, aufweisen kann.

2. Mittel nach Anspruch 1, wobei in der Formel I der Rest A für eine der folgenden Gruppen steht:

Phenyl, Pyridyl, Dihydropyranyl, Dihydrooxathiinyl, Dihydrooxathiinyloxid, Dihydrooxathiinyldioxid, Furyl, Thiazolyl, Pyrazolyl oder Oxazolyl, wobei diese Gruppen 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen können, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogen, Difluormethyl und Trifluormethyl.

3. Mittel nach Anspruch 1, wobei in der Formel I der Rest A für eine der folgenden Gruppen steht:

Pyridin-3-yl, das gegebenenfalls in 2-Stellung durch Halogen, Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Methylthio, Methylsulfinyl oder Methylsulfonyl substituiert ist;

Phenyl, das gegebenenfalls in 2-Stellung durch Methyl,

Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Iod substituiert ist;

2-Methyl-5,6-dihydropyran-3-yl;

5 2-Methyl-5,6-dihydro-1,4-oxathiin-3-yl oder das 4-0xid oder 4,4-Dioxid davon;

2-Methyl-furan-3-yl, das gegebenenfalls in 4- und/oder 5-Stellung durch Methyl substituiert ist;

Thiazol-5-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 4-Stellung durch Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl substituiert ist;

Thiazol-4-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 5-Stellung durch Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl substituiert ist;

1-Methylpyrazol-4-yl, das gegebenenfalls in 3- und/oder 5-20 Stellung durch Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl substituiert ist; oder

Oxazol-5-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 4-Stellung durch Methyl oder Chlor substituiert ist.

- 4. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das eine Verbindung der Formel I enthält, worin R<sup>2</sup> für eine Phenylgruppe steht, die gegebenenfalls substituiert ist durch 1, 2 oder 3 der in Anspruch 1 genannten Substituenten.
- 5. Mittel nach Anspruch 4, wobei R<sup>2</sup> für eine Phenylgruppe steht, die in 2-Stellung einen der folgenden Substituenten aufweist:

 $C_3-C_6-Alkyl$ ,  $C_5-C_6-Cycloalkenyl$ ,  $C_5-C_6-Cycloalkyloxy$ , Cycloalkenyloxy, wobei diese Gruppen durch 1, 2 oder 3  $C_1-C_4-$ 

Alkylgruppen substituiert sein können,

Phenyl, das durch 1 bis 5 Halogenatome und/oder 1 bis 3 Gruppen, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkylthio und  $C_1-C_4$ -Halogenalkylthio, substituiert ist,

oder wobei  $R^2$  für Indanyl oder Oxaindanyl steht, das gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppen substituiert ist.

 Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, das eine Amidverbindung der nachfolgenden Formel Ia enthält:

worin

A für

25
$$R^{3} \qquad (A2) \qquad (A3)$$

$$R^{5} \qquad CE_{3} \qquad R^{7} \qquad S \qquad R^{7} \qquad R^{6} \qquad R^{7} \qquad K^{7} \qquad K^{4}$$

$$(A4) \qquad (A5) \qquad (A6)$$

5 
$$R^9 \longrightarrow R^5 \longrightarrow 0$$
  $R^5 \longrightarrow 0$   $R^5 \longrightarrow$ 

(A8)

10

35

steht;

- für Methylen, Schwefel, Sulfinyl oder Sulfonyl (SO<sub>2</sub>) steht,
  - R<sup>3</sup> für Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Jod steht,
  - R4 für Trifluormethyl oder Chlor steht,
- 20 R<sup>5</sup> für Wasserstoff oder Methyl steht,
  - $R^6$  für Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl oder Chlor steht,
  - R<sup>7</sup> für Wasserstoff, Methyl oder Chlor steht,
  - R<sup>8</sup> für Methyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl steht,
- 25 R<sup>9</sup> für Wasserstoff, Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl oder Chlor steht,
  - $R^{10}$  für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio oder Halogen steht.
- 30 7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, das als Amidverbindung eine Verbindung der nachfolgenden Formel Ib enthält:

$$\begin{array}{c|c}
\hline
N & R^4 & R^{11}
\end{array}$$
(1b)

10 worin  $R^4 \qquad \text{für Halogen steht und} \\ R^{11} \qquad \text{für Phenyl steht, das durch Halogen substituiert ist.}$ 

8. Mittel nach Anspruch 1, das als Amidverbindung eine Verbindung der nachfolgenden Formeln enthält:

25

20

35

30

WO 97/08952 PCT/EP96/03861

37

- 9. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das in zwei Teilen konditioniert ist, wobei der eine Teil Fenazaquin in einem festen oder flüssigen Träger enthält und der andere Teil die Amidverbindung in einem festen oder flüssigen Träger enthält.
- Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze, deren Lebensraum oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, Samen,
   Böden, Flächen oder Räume mit einem Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 behandelt, wobei die Anwendung der Wirkstoffe Fenazaquin und Amidverbindung gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander erfolgen kann.

15

5

20

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Ir mational Application No PUT/EP 96/03861

	·	
A. CLASSI IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER A01N43/54 //(A01N43/54,43:78,4 43:16,43:10,43:08)	3:76,43:56,43:40,43:32,43:18,
According t	to international Patent Classification (IPC) or to both national class	afication and IPC
	S SEARCHED	
Minimum d IPC 6	locumentation searched (classification system followed by classification AOIN	ation symbols)
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that	such documents are included in the fields searched
Electronic o	data base constilled during the international search (name of data b	ase and, where practical, search terms used)
C. DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category '	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages Relevant to claim No.
A	EP,A,O 326 329 (ELI LILLY) 2 Aug see claim 7 see page 35, line 20 see page 4, line 40 - line 41	Just 1989 1-10
		.
Fu Fu	wher documents are listed in the continuation of box $C_{c}$ .	X Patent family members are listed in annex.
'A' docur cons 'E' earlie filing 'L' docur white catat	ment defining the general state of the art which is not indered to be of particular relevance or document but published on or after the international g date ment which may throw doubts on priority daim(s) or this cited to establish the publication date of another son or other special reason (as specified) unent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means ment published prior to the international filing date but than the priority date claimed	To later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention.  "X" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone.  "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  "&" document member of the same patent family
1	he actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
	7 January 1997	3 0. 01. 97
Name an	d mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  NL - 2280 HV Rijstwik  Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  Fax: (+31-70) 340-3016	Decorte, D

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

rcT/EP 96/03861

Patent document cited in search report	Publication	Patent (	Publication		
	date	memb	date		
EP-A-326329	02-08-89	AU-B- AU-A- CN-A- DK-B- EG-A- JP-A- PT-B- US-A-	632994 2874789 1035825 170817 19187 1226877 89506 5411963	21-01-93 03-08-89 27-09-89 29-01-96 30-10-94 11-09-89 29-04-94 02-05-95	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In mationales Aktenzeichen ruT/EP 96/03861

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES 1PK 6 A01N43/54 //(A01N43/54,43:78,43 43:16,43:10,43:08)	:76,43:56,43:40,43:32,43:18,
Nach der Internationalen Patenthiassifikation (IPK) oder nach der nationalen Ki	assifikation und der IPK
B. RECHERCHIERTE GEBIETE	-to.\
Recherchierter Mindestprüfstoff (KJassifikationssystem und KJassifikationssymbol IPK 6 A01N	oe )
Recherchierte aber nicht zum Mindessprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	oweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	ame der Datenbank und evil. verwendete Suchbegriffe)
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategone Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	ne der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr.
EP,A,O 326 329 (ELI LILLY) 2.Augusiehe Anspruch 7 siehe Seite 35, Zeile 20 siehe Seite 4, Zeile 40 - Zeile 4	
Westere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entrichmen	X Siehe Anhang Patentfamilie
Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:  A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist  E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeidedatum veröffentlicht worden ist  L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft ersten die das Veröffentlichungstanum einer	"T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern auf zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theone angegeben ist.  X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindunkann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Täugkeit berühend betrachtet werden.  Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindunkann nicht als auf erfinderischer Täugkeit berühend betrachtet werden. Werinden des Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategone in Verbandung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist.  Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
7.Januar 1997	3 0. 01. 97
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016	Bevolimächtigter Bediensteter  Decorte, D

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffent.

ngen, die zur selben Patentsamilie gehören

ir: mationales Aktenzeichen ruT/EP 96/03861

Im Recherchenbericht	Datum der		l(er) der	Datum der
angeführtes Patentdokument	Veröffentlichung		familie	Veröffentlichung
EP-A-326329	02-08-89	AU-B- AU-A- CN-A- DK-B- EG-A- JP-A- PT-B-	632994 2874789 1035825 170817 19187 1226877 89506	21-01-93 03-08-89 27-09-89 29-01-96 30-10-94 11-09-89 29-04-94 02-05-95

